

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-207161

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 09 K 3/00  
C 09 D 11/00

識別記号

105  
PTE

庁内整理番号

9155-4H  
7415-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全4頁)

(21)出願番号

特願平5-19733

(22)出願日

平成5年(1993)1月12日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 白井 寛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 大崎 康子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改良された近赤外線吸収材料及びそれを使用したインク

(57)【要約】

【目的】近赤外線を有効に吸収し、しかも無色の近赤外線吸収材料を提供する。

【構成】銅をCuO、リン酸をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算してCuO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比が0.05~4である銅含有リン酸化合物にコバルト成分、ネオジウム成分、エルビウム成分、マグネシウム成分、カルシウム成分、ストロンチウム成分、バリウム成分の一種以上を含有させたもの。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】銅をCuO、リン酸をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算してCuO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比が0.05～4である銅含有リン酸化合物に、コバルト成分、ネオジウム成分、エルビウム成分、マグネシウム成分、カルシウム成分、ストロンチウム成分、バリウム成分から選ばれた少なくとも一種を含有する近赤外線吸収材料。

【請求項2】銅をCuO、リン酸をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算してCuO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比が0.05～4である銅含有リン酸化合物に、コバルト成分、ネオジウム成分またはカルシウム成分を含有し、コバルト成分の含有量はCoOに換算して0.01～5重量%、ネオジウム成分の含有量はNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して0.1～20重量%、カルシウム成分の含有量はCaOに換算して2～20重量%である請求項1の近赤外線吸収材料。

【請求項3】請求項1または2の近赤外線吸収材料と結合材とからなり、近赤外線吸収材料の含有量が10重量%以上であるインク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は近赤外線吸収材料及びそれを使用したインクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、物体や画像は肉眼で認識していたため、認識しやすい材料とは可視光線領域での光線を吸収あるいは散乱する材料であった。しかし、最近、自動的に物体や画像を認識する技術が急速に進歩している。そして、この画像を認識、読みとるための光源としては、半導体レーザーが主流になるといわれている。半導体レーザー光線としては、700～1600nmの波長領域のものが、実用化されているが、この波長は近赤外線の領域であり、肉眼では認識できない。可視光線を良好に吸収あるいは散乱する物体や画像でも、必ずしも近赤外線を良好に吸収、散乱するとは限らない。従来の材料では物体や画像がこの近赤外線領域で認識し難いという課題があった。この課題を克服する材料として、我々は先に銅含有リン酸化合物が有効であることを見出している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】銅含有リン酸化合物は近赤外線で認識が容易な材料であるが、若干の緑色を呈している。肉眼で認識されずに近赤外線でのみ認識されるような材料が得られれば、種々の新しい用途展開が期待される。本発明では、銅含有リン酸化合物の近赤外線認識能を損なわずに淡色化した材料を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、銅をCuO、リン酸をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算してCuO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比が0.05～4である銅含有リン酸化合物に、コバルト

成分、ネオジウム成分、エルビウム成分、マグネシウム成分、カルシウム成分、ストロンチウム成分、バリウム成分から選ばれた少なくとも一種を含有する近赤外線吸収材料、及び、その近赤外線吸収材料を使用したインクである。

【0005】本発明近赤外線吸収材料において、コバルト成分、ネオジウム成分、エルビウム成分、マグネシウム成分、カルシウム成分、ストロンチウム成分、バリウム成分と銅含有リン酸化合物とは、混合物であってもよく化合物であってもよい。

【0006】この銅含有リン酸化合物において、銅は近赤外線を良好に吸収する働きをする。銅をCuO、リン酸をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算してCuO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比で表して、このモル比が0.05未満の場合は近赤外線吸収能力が充分でない。また、銅の濃度が高いほど近赤外線吸収能力が高くなり好ましいが、CuO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比が4を超えると銅含有リン酸化合物が不安定になる。

【0007】銅含有リン酸化合物としては、特に制限はないが、近赤外線吸収能力の高いものとしては、リン酸銅としてメタリン酸銅、ピロリン酸銅、オルトリニン酸銅、銅アバタイト等がある。これらリン酸塩は、結晶水を含むものも知られており、一般的に結晶水を含む化合物は化学的耐久性の面でやや好ましくないが、用途によれば使用できる。また、銅含有リン酸化合物としては、結晶性化合物に制限されずガラス等の非晶質状態でも問題なく使用できる。

【0008】一方、コバルト成分、ネオジウム成分、エルビウム成分、マグネシウム成分、カルシウム成分、ストロンチウム成分、バリウム成分は、近赤外線吸収能力を損なわずに淡色化する働きをする。なかでも、コバルト成分、ネオジウム成分、カルシウム成分は、その働きに優れているので、特に好ましい化合物である。このコバルト成分、ネオジウム成分、エルビウム成分、マグネシウム成分、カルシウム成分、ストロンチウム成分、バリウム成分としては、酸化物、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、金属などが例示される。

【0009】近赤外線吸収材料におけるコバルト成分の含有量は、CoOに換算して0.01～5重量%が好ましい。0.01重量%未満ではコバルト含有による淡色化効果が少ない。一方、5重量%を超えるとコバルトによる着色が強くなりすぎてしまい好ましくない。特に、コバルト成分がCoOに換算して0.2～2重量%の場合に最も淡色化の効果が大きい。

【0010】近赤外線吸収材料におけるネオジウム成分の含有量は、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して0.1～20重量%が好ましい。0.1重量%未満ではネオジウム含有による淡色化効果が少ない。一方、20重量%を超えるとネオジウムによる着色が強くなりすぎてしまい好ましくない。特に、ネオジウム成分がNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して1～

10重量%の場合に最も淡色化の効果が大きい。

【0011】近赤外線吸収材料におけるカルシウム成分の含有量は、CaOに換算して0.1~20重量%が好ましい。0.1重量%未満ではカルシウム含有による淡色化効果が少ない。一方、20重量%を超えるとカルシウムによる着色が強くなりすぎて好ましくない。特に、カルシウム成分がCaOに換算して1~10重量%の場合に最も淡色化の効果が大きい。

【0012】近赤外線吸収材料におけるエルビウム成分の含有量は、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して0.1~20重量%が好ましい。0.1重量%未満ではエルビウム含有による淡色化効果が少ない。一方、20重量%を超えるとエルビウムによる着色が強くなりすぎて好ましくない。特に、エルビウム成分がEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して1~10重量%の場合に最も淡色化の効果が大きい。

【0013】近赤外線吸収材料におけるマグネシウム成分、ストロンチウム成分、バリウム成分の含有量は、それぞれMgO、SrO、BaOに換算して2~20重量%が好ましい。2重量%未満ではマグネシウム、ストロンチウム、バリウム含有による淡色化効果が少ない。一方、20重量%を超えると銅による赤外線吸収が相対的に少くなり好ましくない。特に、マグネシウム成分、ストロンチウム成分、バリウム成分が、それぞれMgO、SrO、BaOに換算して3~15重量%の場合に最も淡色化の効果が大きい。

【0014】この近赤外線吸収材料の製造方法としては、次の方法が例示される。銅元素を含む物質と、コバルト、ネオジウム、エルビウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの元素を含む物質を準備し、これとリン酸化合物と混合し加熱し、固相反応させる方法がある。また、リン酸を含む溶液中に銅元素を含む物質と、コバルト、ネオジウム、エルビウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの元素を含む物質を溶解させた後、加熱乾燥させる方法がある。さらに、銅元素を含む物質と、コバルト、ネオジウム、エルビウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの元素と、リン酸とを含む物質を500~2000°Cで溶融する方法がある。

【0015】この場合、銅はリン酸化合物中に1価と2価という二種のイオン状態で存在するが、近赤外線吸収には2価の銅イオンが寄与するため、リン酸化合物作製中に酸化作用を有する酸化剤を添加したり、酸化性雰囲気中でリン酸化合物を合成することもリン酸化合物の近赤外線吸収能力を高めるのに有效である。

【0016】この近赤外線吸収材料は、通常、粉末化して、樹脂等の結合材に分散し、ペースト状のインクにして使用される。この場合、近赤外線吸収材料の含有量は、10重量%（インクの固形分中）以上とされる。近赤外線吸収材料の含有量が10重量%未満では近赤外線吸収の性能が不充分であり好ましくない。一方、近赤

線吸収材料の含有量が多くなりすぎると、結合材の量が少くなり強度が低下するので、用途により赤外線吸収材料の含有量の上限が定まる。

【0017】また赤外線吸収材料を粉末とした場合の粒径にも特に制限はないが、用途に応じて適切な粒径がありうる。微細な形状やパターンを認識させたい場合には、赤外線吸収材料粉末の粒径は細かい方がよい。一般的に平均粒径として100μm以下が好ましい。赤外線吸収材料を粉末にする方法にも制限はないが、ボールミルによる粉碎等粉末の作製法として一般的な方法が用いられる。

【0018】赤外線吸収材料粉末を分散する結合材にも特に制限はなく、この赤外線吸収材料粉末が適切に分散され、赤外線吸収材料の近赤外線吸収能力が発現されるような近赤外線に比較的透明な材料が好ましい。用途によっては、赤外線吸収材料と可視光の屈折率が一致した材料が、可視光に対して透明な材料となるので好ましい場合がある。常温で使用する場合は、この結合材として樹脂系材料が一般的に使用できる。

【0019】赤外線吸収材料粉末を分散する方法としては、例えば、樹脂系結合材に分散する場合には、樹脂溶液に分散した後に溶媒を蒸発させる方法、樹脂低分子量体中に分散した後に樹脂を重合する方法、樹脂粉末を赤外線吸収材料粉末に混合した後に加熱焼結する方法等が適宜使用できる。

【0020】かかるインクは、用途に応じて適宜選択できる。このインク自体の成形体として用いることも可能であるが、認識したい物体の表面に塗布して使用することでも目的は達成できる。この場合、本発明の近赤外線吸収材料は可視光線に対し無色透明であることを特徴としてもつので、基材の肉眼による外観を損ねず近赤外線のみを有効に吸収させることができる。また、本インクを基材上にパターンを付与して塗布あるいは印刷することにより、近赤外線で有効に判読できる印刷も可能となる。

#### 【0021】

##### 【実施例】

【実施例1】85%リン酸100重量部を水で3倍に希釈した溶液を加熱した後、酸化銅(CuO)68.3重量部を加えた。この量は、銅をCuO、リン酸をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算してCuO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比が2:1に相当する。さらに、これに、酸化コバルト(CoO)を6.5重量部加え、充分攪拌した後、ポリテトラフルオロエチレン製バットに移し、150°Cで乾燥した。これをアルミナ坩堝に入れて、700°Cで5h焼成し焼成物を得た。この焼成物をボールミルで粉碎し、粉末を得た。粉末の平均粒径は、2.8μmであった。この粉末40重量部に対し、20重量%のエチルセルロースを溶解したα-テルビネオール溶液を60重量部の割合で加えて混練し、3本ロールミルにより均質分散を行い、所望の粘

度に調整し、ペースト状のインクを得た。

【0022】このインクを4インチ角のアルミナ基板の約半面にスクリーン印刷し、乾燥した。乾燥後の印刷膜厚は約 $15\text{ }\mu\text{m}$ であった。印刷部分は、無色透明であった。この板による半導体レーザー光線（波長：810nm）に対する反射率を、アルミナ基板の反射率に対して測定した結果、印刷部分の反射率はアルミナ基板の反射率の約18%であった。

【0023】【実施例2】85%リン酸100重量部を水で3倍に希釈した溶液を加熱した後、酸化銅(CuO)62.1重量部を加えた。この量は、銅をCuO、リン酸をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算してCuO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比が1.8:1に相当する。さらに、酸化ネオジウム(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を9.7重量部加え、充分攪拌した。以下実施例1と同様にして粉末を得た。粉末の平均粒径は2.5μmであった。この粉末を用いて実施例1と同様な操作で、ペースト状のインクを得た。

【0024】このインクを4インチ角のアルミナ基板の約半面にスクリーン印刷し、乾燥した。乾燥後の印刷膜厚は約13μmであった。印刷部分は無色透明であった。この板による半導体レーザー光線に対する反射率を実施例1と同様にして測定した結果、印刷部分の反射率はアルミナ基板の約20%であった。

【0025】【実施例3】酸化ネオジウム(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)9.7重量部に代えて炭酸カルシウム8.7重量部

を加えた他は実施例2と同様にして粉末を得た。粉末の平均粒径は2.7μmであった。この粉末を用いて実施例1と同様な操作で、ペースト状のインクを得た。

【0026】このインクを4インチ角のアルミナ基板の約半面にスクリーン印刷し、乾燥した。乾燥後の印刷膜厚は約14μmであった。印刷部分は無色透明であった。この板による半導体レーザー光線に対する反射率を実施例1と同様にして測定した結果、印刷部分の反射率はアルミナ基板の約25%であった。

【0027】【比較例1】酸化コバルト(CoO)を加えなかった他は実施例1と同様にして粉末を得た。粉末の平均粒径は2.8μmであった。この粉末を用いて実施例1と同様な操作で、ペースト状のインクを得た。

【0028】このインクを4インチ角のアルミナ基板の約半面にスクリーン印刷し、乾燥した。乾燥後の印刷膜厚は約15μmであった。印刷部分はやや緑味を呈していた。この板による半導体レーザー光線に対する反射率を実施例1と同様にして測定した結果、アルミナ基板の18%であった。

#### 【0029】

【発明の効果】本発明の近赤外線吸収材料は、無色で、近赤外線領域での半導体レーザー光線を良好に吸収するため、肉眼で判別されずに、半導体レーザー光源を用いたシステムにより物体、画像として良好に認識できる。

---

#### フロントページの続き

(72)発明者 山本 峰子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内